بازیابی روی از پسماند لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی درمقیاس نیمه صنعتی (پایلوت)*

مقاله علمی – پژوهشی

نیما صادقی[۱]   جواد مقدم[۲]

چکیده لیچینگ مستقیم اسفالریت، یک روش جدید تولیدی است که در صنایع روی مورد توجه قرار گرفته است. البته مشکل عمده در لیچینگ مستقیم کنسانتره اسفالریت، بازیابی کمتر از ۷۰٪ روی در طی فرآیند لیچینگ است. همچنین محتوای روی در پسماند لیچینگ بیشتر از ۲۵٪ بوده و عناصر با ارزش دیگری نظیر نقره، نیکل، مس و کادمیوم در آن وجود دارد. در پژوهش حاضر از یک راکتور ستونی و نیمه صنعتی با قطر ۳۰ سانتی‌متر و ارتفاع بیش از ۹ متر استفاده شده است که در هر مرحله از فرآیند ٤٤٠ لیتر دوغاب به داخل آن شارژ می‌شد. شرایط لیچینگ روی از پسماند سولفیدی و تاثیر عواملی همچون غلظت اسید سولفوریک، سولفات آهن و زمان ماند پسماند بر روی درصد بازیابی روی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت سولفات آهن موجب افزایش انحلال روی می‌شود و اسید سولفوریک تاثیر قابل توجهی بر انحلال ندارد. همچنین با افزایش دما، انحلال روی در مرحله دوم افزایش می‌یابد. بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد که ذرات معدنی توسط گوگرد عنصری احاطه شده‌اند و سرعت واکنش برطبق مدل هسته کوچک شونده توسط نفوذ عامل انحلال به داخل لا یه خاکستر کنترل می‌شود.

واژه های کلیدی لیچینگ مستقیم، پسماند، روی، مقیاس نیمه صنعتی.

Zinc Recovery from Direct Leaching Sulfide Concentrate Residue in Pilot Scale

N. Sadeghi   J. Moghddam

Abstract *Direct leaching of sphalerite is a new production method that is considered in the Zinc industries. However, the main problem is relatively low recovery percent of Zn (less than 70%). The surveys show that zinc content in leaching residue is more than %25 and other precious metals (such as silver, nickel, copper, and cadmium) presence in there. In this study, a tubular reactor with 30 cm diameter, more than 9 m height and 440 liters' volume were used to Zinc extraction from leach residue. The residual sulfide leaching conditions and the impact of factors such as the concentration of sulfuric acid, iron sulfate and sludge retention time on the recovery percentage were determined. The results show that increasing the ferrous sulfate concentration increases the zinc recovery percent but sulfuric acid hasn't a significant effect on dissolution rate. Furthermore, with increasing temperature, the zinc recovery percent increases. The leaching reaction rate is controlled by the diffusion of the dissolution agent into the ash layer, according to the shrinking core model.*

Key Words Direct Leaching, Residue, Zinc, Pilot Scale.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۸/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/٦/۱۱ می‌باشد.

(۱)دانش آموخته دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز.

(۲) نویسندهٔ مسئول،دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشیار، دانشگاه زنجان.

Email: moghaddam@znu.ac.ir

DOI:10.22067/ma.v31i2.68144

مقدمه

استخراج روی از منابع سولفیدی همواره یکی از چالش‌های عرصه تولید فلزات کشور بوده است. به علت نقطه تبخیر پایین‌تر روی خالص استفاده از روش‌های پیرومتالورژیکی برای این فلز به‌صورت قابل توجهی محدود شده است. همچنین حضور گوگرد موجب ایجاد یک پیوند قوی در کمپلکس اسفالریت می‌شود که برای شکستن این پیوند، به صرف انرژی قابل توجهی نیاز است. در دهه‌های قبل روش تشویه- لیچینگ-الکترووینینگ برای تولید روی از کنسانتره سولفیدی استفاده شد [1]. اما طولانی شدن، هزینه بالا، تشکیل فازهای ناخواسته در حین تشویه و آلودگی محیط زیستی از جمله مشکلات این روش بود. لیچینگ تحت فشار روش دیگری بود که در نیمه دهه ۸۰ میلادی توسط شرکت شریت-گوردون استفاده شد [2,3]. این روش نیز به علت هزینه تولید بالاتر و استفاده از تجهیزات تحت فشار و پیچیده با محدودیت‌هایی در عرصه صنعتی روبرو شد.

با تحقیقات وسیع تری که توسط شرکت اتوکمپو (اتوتک امروزی) انجام شد، یک روش کارا برای لیچینگ روی از کنسانتره سولفیدی در شرایط اتمسفری پیشنهاد شد [4]. در این روش بوسیله فشار هیدرواستاتیک و دمش اکسیژن در داخل راکتور، اسفالریت اکسید شده و روی وارد محلول می شود. در این فرآیند همزمان با انحلال روی گوگرد نیز بصورت عنصری آزاد می‌شود. فرآیندهای مختلفی برای حذف گوگرد از پسماند لیچینگ پیشنهاد شده است [5,6]. این روش‌ها در سه شاخه کلی به جداسازی فیزیکی یا مکانیکی توسط فلوتاسیون [7,8] اصلاح شیمیایی آبگریزی گوگرد با افزودن ترکیبات سولفیدی (مثل سولفات آمونیوم و سدیم) [9] واستخراج ازطریق H_2O یاCO_2 کربوهیدرات [10] تقسیم شده‌اند. اما از اصلیترین مشکلات روشها فوق می‌توان به هزینه بالا، عدم امکان بازیابی کامل گوگرد، فرسایش و خوردگی تجهیزات جداسازی و آلودگی‌های محیط زیستی در حین فرآیند اشاره کرد. البته پسماند لیچینگ مستقیم اتمسفری اسفالریت حاوی مقدار بالاتری روی (۳۰٪ روی) نسبت به روش‌های دیگر می‌باشد و لایه نسبتا نازکی از گوگرد ذرات جامد را احاطه کرده‌اند. به نظر می‌رسد با تغییر شرایط بتوان بخش قابل توجهی از روی را، از پسماند بازیابی نمود [6].

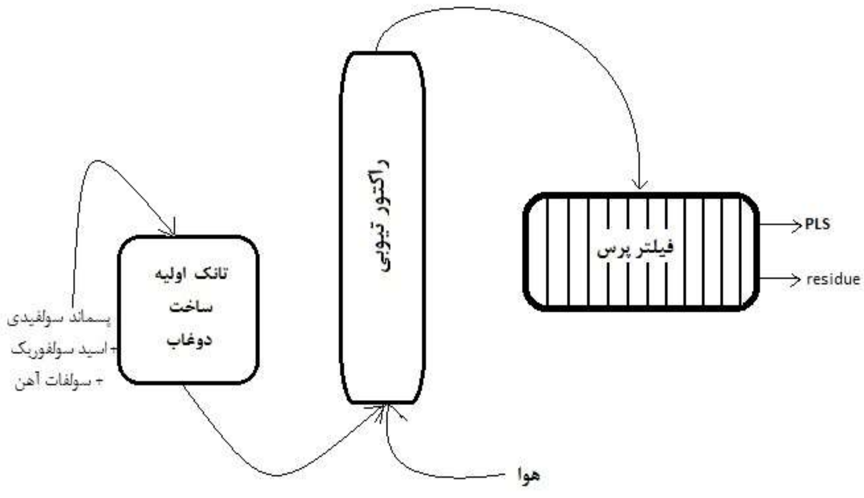
در این روش پسماند سولفیدی مستقیما وارد فرآیند لیچینگ مرحله دوم می‌شود. در این مرحله معمولا pH محلول در حدود صفر درنظر گرفته می‌شود. در این فرآیند پارامترهای مهمی می‌توانند بر روی انحلال روی از پسماند سولفیدی تاثیر گذارند. مهمترین این پارامترها شامل دما، غلظت اسید، غلظت آهن و اندازه ذرات پسماند می‌باشد. در پژوهش حاضر لیچینگ پسماند اسفالریت انجام شده است. در این فرآیند ابتدا پسماند موجود آنالیز شده و بعد از تعیین مقدار روی و گوگرد در پسماند، مواد در داخل راکتور ستونی نیمه صنعتی ریخته شده و در دمای معین تاثیر عوامل مختلف بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

پسماند استفاده شده در این پژوهش از لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی معدن انگوران در راکتور ستونی به مدت ۲۴ ساعت بدست آمده است. محتوای روی، گوگرد و آهن در کنسانتره اولیه به‌ترتیب ۵۲٪، ۱۸٪ و ۲٪ تعیین شده بود. در این پژوهش از اسید سولفوریک صنعتی (۹۸/۵٪) محصول شرکت اسیدسازان زنجان و سولفات آهن ۵ آبه محصول شرکت کیمیا زنگان استفاده شده است.

راکتور ستونی(تیوبی) استفاده در آزمایش‌ها بصورت طرحواره در شکل (۱) نشان داده شده است که افزایش دمای محلول با چرخش بخار آب در داخل راکتور انجام شد.

محلول اولیه با دمای مورد نظر (۹۵ درجه سانتیگراد) در مخزن ساخته شده و پسماند لیچینگ با نسبت ۲۰ گرم بر لیتر به محلول اضافه شد و دوغاب ساخته شده به داخل راکتور ستونی پمپ گردید. با پمپ پالپ به راکتور تیوبی، دمش هوا از کف آغاز شد. ارتفاع راکتور بیش از ۱۰ متر و ارتفاع دوغاب در راکتور ۹ متر در نظر گرفته شد.



شکل ۱ طرحواره سیستم لیچینگ مستقیم پسماند سولفید روی

قطر کف راکتور برابر ۳۰ سانتیمتر درنظر گرفته شد. برای تامین اکسیدکننده اسفالریت از اکسیژن موجود در هوا استفاده شد و هوا با دبی l/min ۱۸۰ از کف راکتور به داخل آن دمیده شد. با ارسال دوغاب به درون راکتور اولین نمونه برداشته شده و در فواصل مشخص زمانی نمونه-گیری‌های بعدی انجام شد. غلظت روی و آهن محلول توسط دستگاه جذب اتمی (Varian, AA240) در نمونه-های برداشته شده اندازه‌گیری شد. همچنین برای تعیین محتوای روی در پسماند اولیه، پسماند مورد نظر در تیزاب سلطانی حل شده و غلظت روی و آهن در محلول حاصل شده توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. غلظت اسید سولفوریک محلول بصورت متناوب آنالیز شده و در صورت کاهش اسیدیته محلول به دوغاب اسید سولفوریک اضافه شد. برای تعیین غلظت اسید سولفوریک از تیترازول هیدروکسید سدیم (۰/۱ مولار) و شناساگر متیل زرد استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در پسماند سولفیدی از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. همچنین ساختار پسماند توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید.

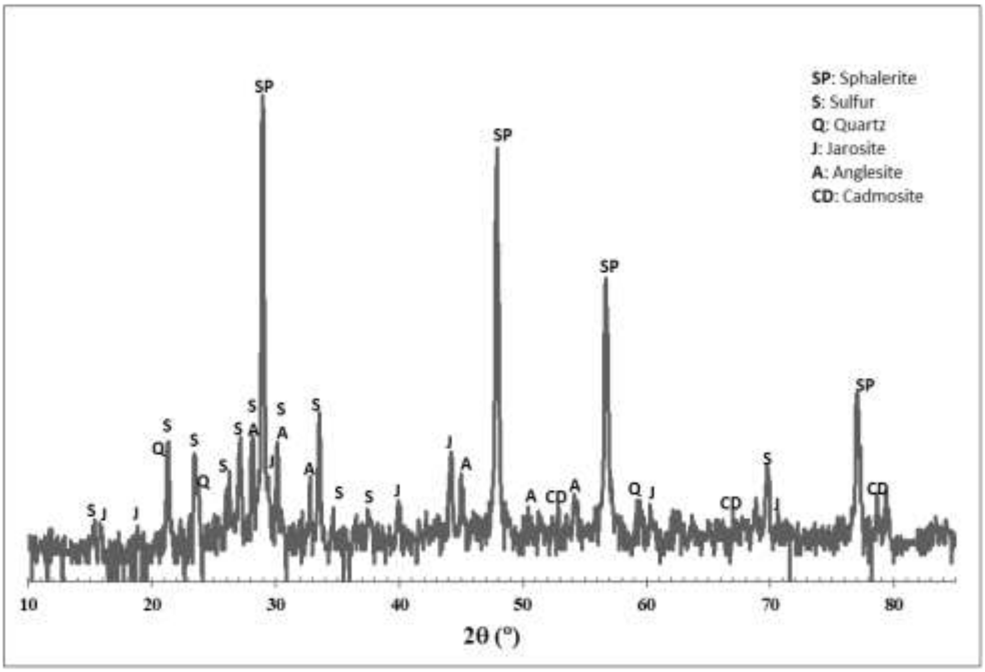
نتایج

شناسایی ساختار پسماند اولیه

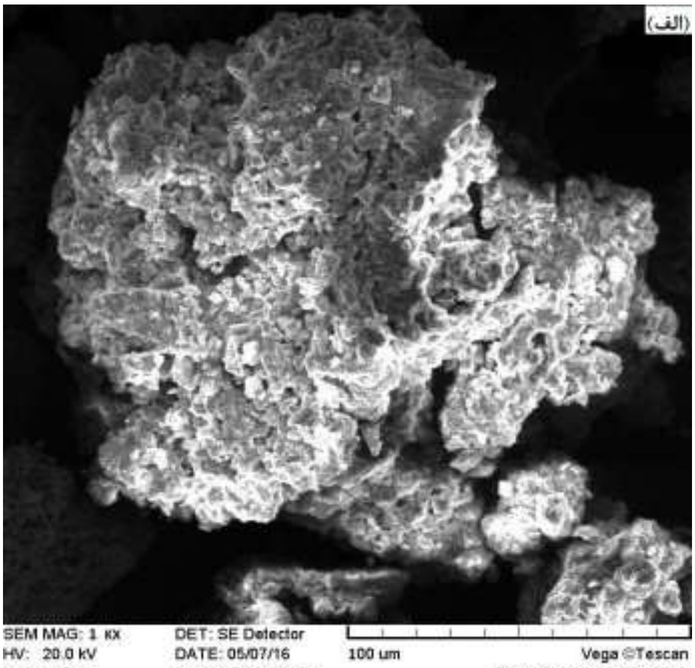
طبیعی است برای انجام آزمایش‌های لیچینگ بر روی مواد معدنی، شناسایی فازها و عناصر شرکت‌کننده در آنها در دستور کار قرار گیرد. برای بررسی فازهای موجود در پسماند از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد که الگوی آن در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که دیده می-شود، اسفالریت و گوگرد به طور عمده در ساختار لجن حضور دارند. که با توجه به انحلال ناقص روی وجود اسفالریت (واکنشگر) و گوگرد (محصول) طبیعی به نظر می‌رسد. همچنین فازهای دیگری نظیر کوارتز، ژاروسیت، انگلزیت و کادموزیت در ساختار دیده می‌شود. کوارتز به عنوان یک فاز خنثی _که تمایلی برای واکنش در شرایط لیچینگ ندارد_ در پسماند باقی مانده است. اما به نظر می-رسد حضور آنگلزیت و ژاروسیت به علت واکنش‌های جانبی همراه با واکنش انحلال می‌باشد. آنگلزیت به علت واکنش سرب با کمپلکس یونی سولفات و جاروسیت بر اثر اکسایش آهن و تشکیل یک رسوب پایدار از کاتیون‌ها تشکیل شده‌اند.

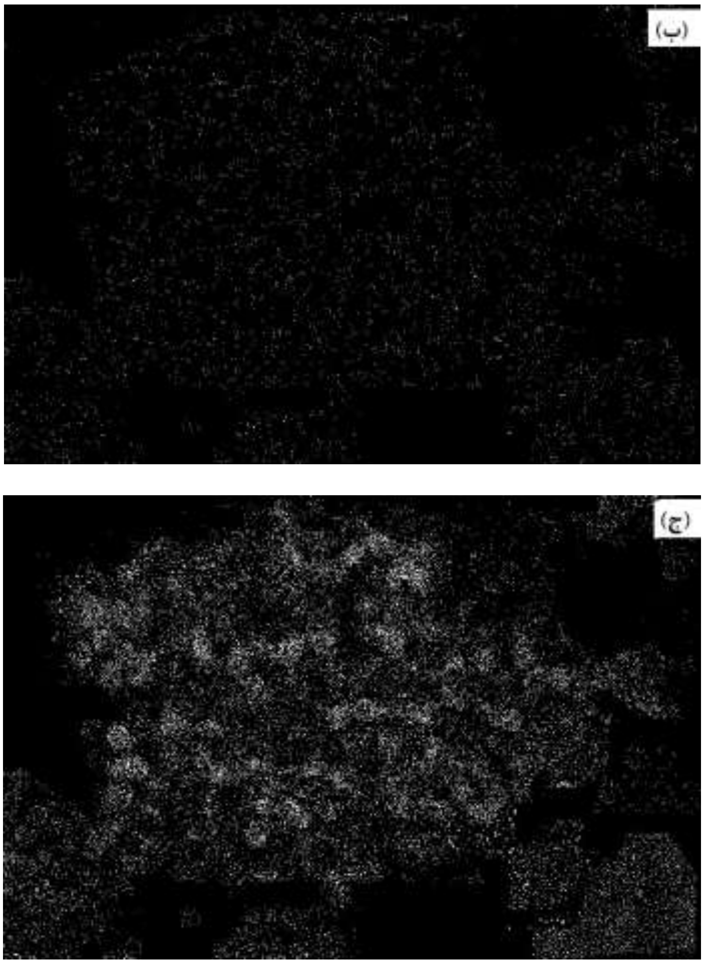
شکل (۳) میکروساختار و نقشه توزیع عناصر گوگرد و روی در لجن سولفیدی روی قبل از عملیات لیچینگ نشان داده شده است. همانطور که در جدول (۱) ذکر شده است، گوگرد و روی دو عنصر اصلی در پسماند اولیه می-باشند، بنابراین برای نحوه توزیع این دو عنصر رسم شد. با

مقایسه شکل (۳-ب) و شکل (۳-ج) به نظر می‌رسد محتوای گوگرد نسبت به روی در سطح بسیار بالاتر است. بنابراین گوگرد به صورت عنصر در سطح حضور داشته و ذرات توسط لایه گوگرد احاطه شده اند. از طرفی آنالیز عنصری لجن توسط XRF در جدول (۱) گزارش شده - است که محتوای گوگرد در پسماند نسبت به محتوای گوگرد در کنسانتره اولیه (۱۸٪) افزایش یافته است.



شکل ۲ اگو پراش اشعه X برای پسماند اولیه اسفالریت





شکل ۳ الف) میکروگراف SEM از پسماند اولیه سولفید روی ب) نقشه توزیع روی در سطح ذرات ج) تصویر توزیع گوگرد در سطح ذرات

جدول ۱ آنالیز عنصری پسماند اولیه سولفید روی

عنصر	روی(٪)	گوگرد(٪)	سرب(٪)	آهن(٪)	سلسیم(٪)	کادمیوم(٪)	مس(ppm)
محتوا	۳۲/۲	۳۴	۶/۲	۴/۵	۷/۵	۱/۴	۱۲۰

تاثیر غلظت اسید سولفوریک بر لیچینگ روی

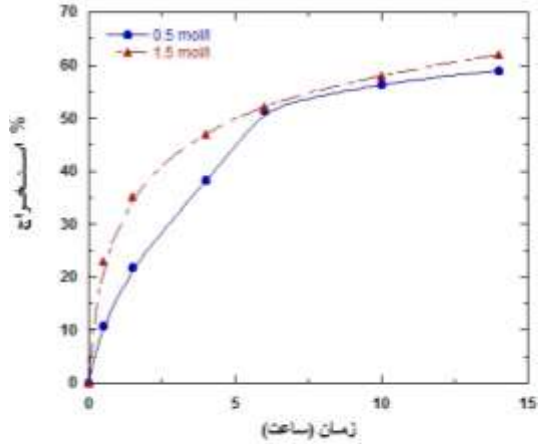
از دیدگاه ترمودینامیکی، اسفالریت در حضور اسید سولفوریک و اکسیژن حل می‌شود. واکنش انحلال برای لیچینگ این کانی و انرژی آزاد گیبس مربوط به آن بصورت رابطه (۱) تعریف می‌شود:

$ZnS_{(S)} + 2H_2SO_{4(aq)} + O_{2(g)} = 2ZnSO_{4(aq)} + 2S_{(aq)} + 2H2O_{(l)}$

$\Delta G^0_{298}=397.97$ KJ/mol

غلظت اسید می‌تواند به عنوان یک متغیر موثر برای انحلال روی مطرح شود. اسید بصورت مستقیم به سطح اسفالریت حمله کرده [11] و یا از طریق افزایش سرعت اکسایش یون فروسولفات ($FeSO_4$) موجب تغییر سینتیک لیچینگ اسفالریت می‌شود [12]. در این بخش لیچینگ اسفالریت در دو غلظت ۰/۵ و ۱/۵ مول بر لیتر اسید سولفوریک انجام شد. همانطور که از شکل (۴) مشخص است، در ساعت‌های اولیه اسید سولفوریک تاثیری مطلوبی

بر انحلال روی دارد. اما پس از مدتی رژیم انحلال در هر دو غلظت به یک حالت همسان می‌رسد.



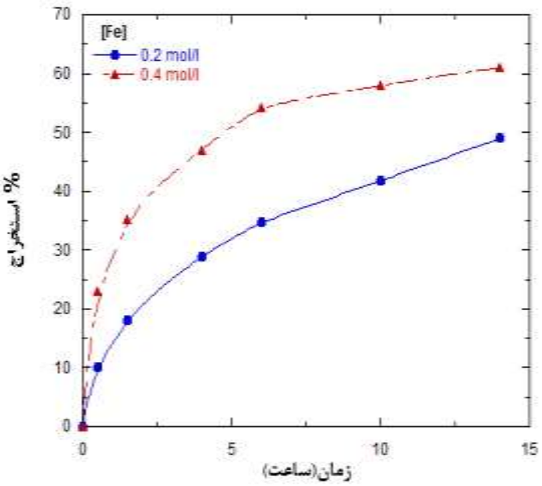
شکل ٤ درصد استخراج روی با گذشت زمان در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک، ۰/٤ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد

به نظر می‌رسد در ساعات اولیه، با افزایش غلظت اسید غلظت یون فریک افزایش یافته و از طریق مسیرهای نفوذی موجود بر روی لایه گوگرد به داخل فصل مشترک ذره و لایه مانع نفوذ می‌کند. با انحلال روی، گوگرد آزاد شده و بخشی از آن مسیرهای نفوذی را مسدود می‌نماید و سرعت لیچینگ بطور محسوسی کاهش می‌یابد. البته به علت تلاطم شدید در راکتور حاصل از دمش هوا از کف و چرخش دوغاب در جهت متقابل، نیروی برشی بر ذرات وارد می‌شود. با گذشت زمان و جدا شدن گوگرد از سطح ذرات مسیرهای نفوذی جدیدی ایجاد می‌شود. اما در غلظت پایینتر، حمله عامل انحلال بر روی اسفالریت با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد و سرعت انحلال در ساعتهای اولیه پایینتر است. البته خلل و فرج موجود در اسفالریت به علت سرعت پایینتر تولید لایه سولفیدی تا حدی قابلیت نفوذ را دارند و سرعت انحلال روی با گذشت زمان افت کمتری کرده است.

تاثیر غلظت آهن بر لیچینگ

در کنار عوامل مختلفی که برای انحلال روی در لیچینگ مستقیم مطرح شده است، یون فریک بیشترین توانایی را برای اکسایش اسفالریت دارد. معمولا آهن بصورت دوظرفیتی در محلول‌های سولفات پایدار است اما به علت اکسایش مداوم یون‌های فرو (Fe^{2+}) توسط گاز اکسیژن و تولید یون فریک، غلظت این یون بطور مستقیم با غلظت آهن کل در ارتباط است [۱۳]. بنابراین با افزایش غلظت آهن کل، غلظت یون فریک هم افزایش می‌یابد. بر طبق مدل انحلال نرنست [14]، پروفیل غلظت عامل انحلال (Fe^{3+}) می‌تواند بصورت گسترده بر سرعت انحلال ماده با ارزش تاثیر گذارد. با افزایش عامل انحلال (Fe^{3+}) در محلول و سطح ذره جامد، شیب پروفیل غلظتی از سطح تا مرکز افزایش یافته و در نتیجه شار نفوذی آن بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

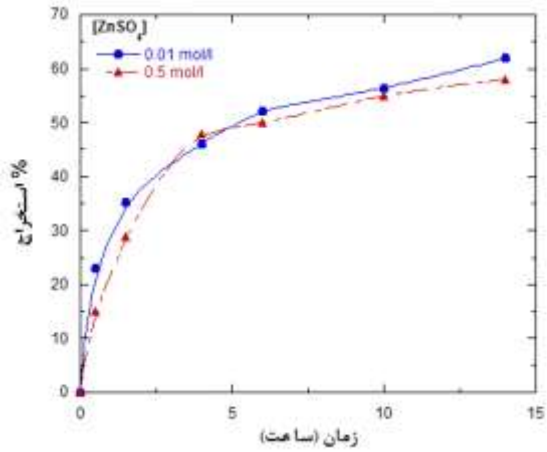
در شکل (۵) تاثیر غلظت آهن بر انحلال روی آورده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود، تغییر غلظت آهن می‌تواند سرعت انحلال روی را در محلول تحت تاثیر قرار دهد. البته به نظر می‌رسد پس از ۱۰ ساعت در غلظت ۰/٤ مول بر لیتر آهن، درصد بازیابی روی کاهش یافته است که نشان دهنده افزایش ضخامت لایه گوگردی (خاکستر) بر روی ذرات جامد می‌باشد. اما در غلظت ۰/۲ مول بر لیتر سرعت لیچینگ روی کمتر بوده و با یک سرعت تقریبا یکنواخت روی در محلول سولفات حل شده است.



شکل ۵ درصد استخراج روی با گذشت زمان در ۰/۵ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد و غلظت‌های ۰/۲ و ۰/٤ مولار سولفات آهن

تاثیر غلظت سولفات روی بر انحلال روی

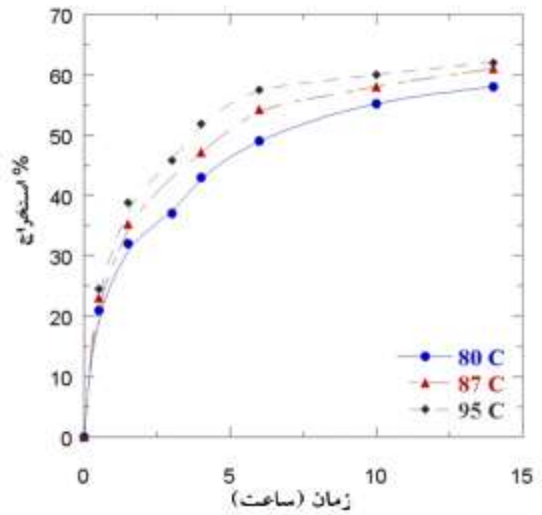
حضـور یـون سـولفات مـی‌توانـد بصـورت واضـح بـر ترمودینامیک و سینتیک لیچینگ تاثیر گذارد. افزایش غلظت SO_4^{2-} تا حدی توان تشکیل یـون فریـک را افـزایش داده و انحلال روی را تسهیل مـی‌کنـد [15]. البتـه بـر طبـق اصـل لوشاتیلیه، افـزایش غلظـت یـون روی در محلـول موجـب کاهش سرعت انجام واکـنش انحـلال اسـفالریت در جهـت رفت می‌شود [10]. در این قسـمت لیچینـگ روی در ۰/۰۱ و ۰/۵ مول بر لیتر سولفات روی بررسی کرده و نتایج آن در شکل (٦) گزارش شده است. همانطور که دیـده مـی‌شـود، افزایش غلظت سولفات روی تـاثیر محسوسـی بـر سـرعت انحلال ندارد. البته باید توجـه داشـت کنتـرل غلظـت یـون سولفات در این فرآیند اهمیت ویـژه ای دارد و بـا افـزایش قابل توجه غلظت این یون (۱/۵ مولار) در محلـول درصـد بازیابی روی کاهش می‌یابد [6].



شکل ٦ تاثیر غلظت سولفات روی اولیه در محلول بر انحلال روی در ۱ مولار اسید سولفوریک، ۰/٤ مولار سولفات آهن و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد

تاثیر دما بر لیچینگ پسماند

دما از دیگر متغیرهـای مهـم اسـت کـه مـی‌توانـد لیچینـگ پسماند سولفیدی را تحت تاثیر قرار دهـد. در ایـن قسـمت لیچینگ پسماند در سه دمای ۸۰، ۸۷ و ۹۵ درجه سـانتیگراد انجام شد. نتایج در شکل (۷) ارائه شده‌است. افزایش دما از ۸۰ درجه سانتیگراد تا ۹۵ درجه سانتیگراد، موجب افزایش بازده لیچینگ روی تا ۱۰٪ شده است. تاثیر دما بـر لیچینـگ سـولفید روی از دو دیـدگاه قابـل بررسـی اسـت. از نظـر ترمودینامیکی، با افـزایش دمـا انتروپـی سیسـتم افـزایش و انرژی آزاد گیبس یافته کاهش و پیشرفت واکنش در جهـت رفت مطلوبتر خواهد بود [16]. از سویی دیگر از نقطه نظـر سینتیکی با افزایش دما نیروی محرکه واکنش برای غلبـه بـر انرژی فعال‌سازی واکنش افـزایش یافتـه و شـاخص‌‑هـای انتقال جرم (مانند ضریب نفوذ) در سیستم افزایش می‌یابنـد. شدت افزایش سرعت انحلال با افزایش دما یکـی از معیـار های مهم برای شناسایی سازوکار سینتیک لیچینگ می‌باشد.

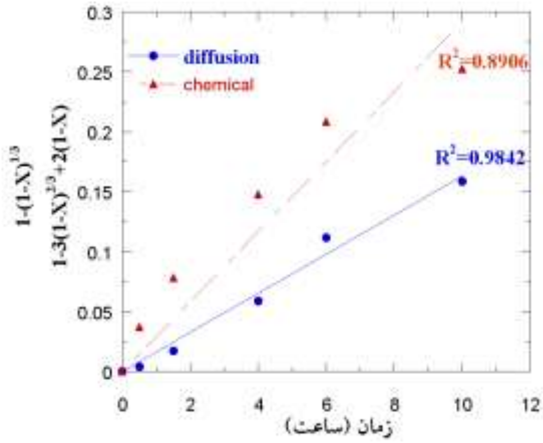


شکل ۷ تاثیر دما بر بازده لیچینگ پسماند سولفید روی در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/٤ مولار سولفات آهن و بدون حضور سولفات روی

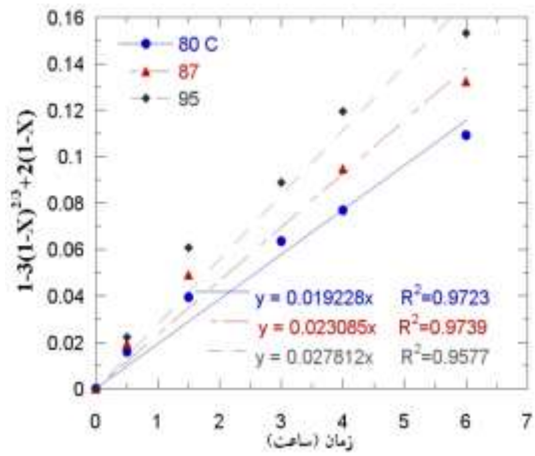
سینتیک لیچینگ پسماند

همانطور که در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، ذرات جامد توسط لایه مانع (گوگرد) احاطـه شـده انـد. بنـابراین سینتیک لیچینگ روی از پسماند مرحله قبل بر مبنای مـدل هسته کوچک‌شونده و رژیم کنترلـی در دو حالـت مختلـف (کنترل شیمیایی و نفوذ از لایه خاکستر) بررسی شـد. نتـایج حاصل در شکل (۸) نشـان داده شـده اسـت. بـا توجـه بـه ضرایب تشخیص (R^2) حاصله ، مدل هسته کوچـک‌شـونده با نفوذ از داخل لایه خاکستر به عنـوان مـدل انحـلال تاییـد شد.

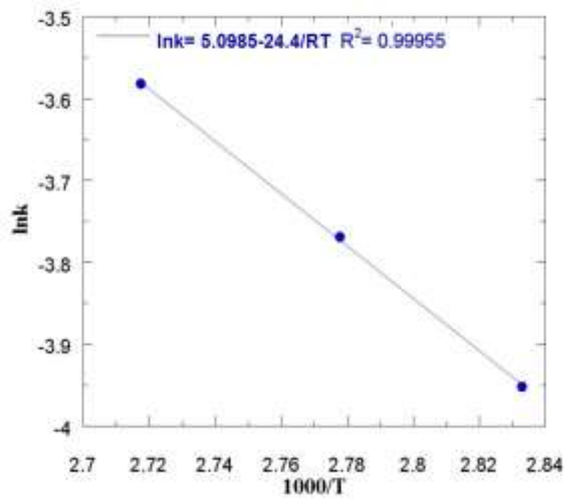
تاثیر دما بر سرعت لیچینگ، بر طبق مدل هسته کوچک‌شونده با کنترل لایه محصول در دمای ۸۰، ۸۷ و ۹۵ تحت بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل‌شده در شکل (۹) ارائه شده است. با افزایش دما سرعت فرآیند افزایش یافت و ثابت سرعت در سه دمای فوق به‌ترتیب ۰/۱۹۲، ۰/۲۳۰ و ۰/۲۷۸ محاسبه شد. همچنین برای محاسبه انرژی فعال-سازی لیچینگ پسماند سولفید معادله آرنیوس رسم شده و نتایج آن در شکل (۱۰) ارائه شد. انرژی فعال‌سازی ظاهری این فرآیند ۲٤/٤۲ کیلوژول بر مول محاسبه شد.



شکل ۸ بررسی سینتیک لیچینگ پسماند در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/٤ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۹۵ درجه سانتیگراد در دو رژیم کنترل شیمیایی و نفوذ از لایه محصول



شکل ۹ سینتیک لیچینگ پسماند در دماهای ۸۰، ۸۷ و ۸۰ سانتیگراد در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/٤ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی



شکل ۱۰ نمودار آرنیوس برای لیچینگ پسماند سولفیدی

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر تاثیر عوامل مختلف بر لیچینگ روی از پسماند سولفیدی در مقیاس نیمه صنعتی بررسی شده است. بر اساس نتایج حاصل شده، می‌توان مقدار قابل توجهی روی را از پسماند سولفیدی استخراج نمود. غلظت اسید سولفوریک و آهن تاثیر مثبتی بر انحلال روی دارد. چنانکه با افزایش غلظت آهن سینتیک انحلال و درصد استخراج روی افزایش قابل توجهی داشتند. اما با افزایش غلظت یون سولفات درصد استخراج روی تغییر خاصی نداشت که به نظر می‌رسد به دلیل تاثیر ترمودینامیکی آن بر طبق اصل لوشاتیلیه در طی واکنش باشد. همچنین دما تاثیر مطلوبی بر افزایش سرعت لیچینگ دارد. سینتیک واکنش توسط نفوذ از داخل لایه خاکستر کنترل می‌شود و با افزایش دما ضریب نفوذ عامل انحلال و یون روی در لایه خاکستر افزایش یافته است. انرژی فعال سازی ظاهری برای لیچینگ پسماند سولفیدی ۲٤/٤۲ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از شرکت خالص سازان روی زنجان به علت حمایتهای مالی و تکنیکی پژوهش حاضر تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Gupta,C.K., and Mukherjee, T. K., "Hydrometallurgy in Extraction Processes", Vol. 1, CRC Press, New Delhi, (1990).
2. Dreisinger, D. B., and Peters E., "The oxidation of ferrous sulphate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions", *Hydrometallurgy*, Vol. 22, No.1-2, pp. 101-119, (1989).
3. Xie , K. Q., Yang, X. W., Wang, J. K., Yan, J. F. and Shen Q. F., "Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, No.1, pp. 187-194, (2007).
4. Kaskiala, T., "Determination of mass transfer between gas and liquid in atmospheric leaching of sulphidic zinc concentrates", *Minerals engineering*, Vol. 18, No.12, pp. 1200-1207, (2005).
5. Halfyard, J. E. and Hawboldt., V., "Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review", *Hydrometallurgy*, Vol 109, No.1, pp. 80-89, (2011).
6. Haakana, T. B.,Saxén, L., Lehtinen, V, Takala, V., Lahtinen, K.., Svens, K., Ruonala, M. and Gongming, X.. "Outotec direct leaching application in China", *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 108, No.1, pp. 245-251, (2008).
7. D'Odorico, C.A., "Experiences with zinc pressure leaching of 100% red dog zinc concentrate at Teck Cominco's trail operations", *Pressure Hydrometallurgy Conference*., Alberta, Canada, pp. 142-156, (2004).
8. Chalkley, M.E., Collins, M.J. andOzberk, E., "The behaviour of sulphur in the Sherritt Zinc Pressure Leach Process", International Symposium World Zinc ', Hobart, (1993).
9. Olper, M., Maccagni, M. and Silvano, C. "Process for the Recovery of Elemental Sulphur from Residues Produced in Hydrometallurgical Processes", European Patent Appl. EP 1 860 065 A1, (2007).
10. Li, H., "Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation," Separation and Purification Technology, Vol. 138, No.1, pp. 41-46, (2014).
11. Crundwell,F. K., "The dissolution and leaching of minerals: mechanisms, myths and misunderstandings", Hydrometallurgy, Vol. 139, No.1, pp. 132-148, (2013).
12. Sadeghi, N., Moghaddam, J., ILKHCHI, M. O., "Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.27, No.10, 2272-2281, (2017).

۱۳. صادقی، ن.، مقدم، ج. و اجاقی ایلخچی، م.، "نحوه تشکیل یون آهن فریک (FeIII) در راکتورستونی برای لیچینگ کنسانتره سولفیدی روی"، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، تهران، (۱۳۹٤).

14. Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood, New York, (1986).
15. Sadeghi, N., Moghaddam, J., & Ilkhchi, M. O., "Determination of effective parameters in pilot plant scale direct leaching of a zinc sulfide concentrate". *Physicochem. Probl. Miner. Process*, Vol. 53, No.1, pp. 601-616, (2017).

16. Begar, A., & Djeghlal, M., "Study of the reaction of dissolution of sphalerite in the absence of oxygen". *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol.56, No.5, pp. 493-499, (2015).